

526473

10/526473

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出版

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年4月29日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/036317 A1

- (51) 国際特許分類7: G03G 9/09, 9/093, 9/097 (74) 代理人: 西川 繁明 (NISHIKAWA,Shigeaki); 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番9号 ピュアル・シティー401号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011361 (81) 指定国(国内): CN, US.
- (22) 国際出願日: 2003年9月5日 (05.09.2003) (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-260850 2002年9月6日 (06.09.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (71) 出願人および  
(72) 発明者: 小山文成 (OYAMA,Fuminari) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 丹羽和 (NIWA,Kazu) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: MAGENTA TONER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: マゼンタトナー及びその製造方法

WO 2004/036317 A1 (57) Abstract: A magenta toner having magenta coloring resin particles which contain at least a binder resin and a magenta colorant is disclosed. The magenta colorant is a magenta pigment which is a combination of C.I. Pigment Red 31 and C.I. Pigment Red 150.

(57) 要約:

本発明は、少なくとも結着樹脂とマゼンタ着色剤とを含有するマゼンタ着色樹脂粒子を有するマゼンタトナーに関する。該マゼンタ顔料は、C. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150との組み合わせからなるマゼンタ顔料である。

## 明細書

## マゼンタトナー及びその製造方法

5

## 技術分野

本発明は、電子写真法や静電記録法によって感光体上に形成された静電潜像を現像するためのマゼンタトナーに関する。より具体的に、本発明は、フルカラー画像の形成に用いることができるマゼンタトナーとその製造方法に関する。

本発明において、少なくとも結着樹脂とマゼンタ着色剤とを含有するマゼンタ着色樹脂粒子を「マゼンタトナー粒子」と呼ぶことがある。また、重合法により得られたマゼンタ着色樹脂粒子を「マゼンタ着色重合体粒子」と呼ぶことがある。さらに、本発明において、マゼンタ着色樹脂粒子と外添剤（例えば、流動化剤）とを含む一成分現像剤、マゼンタ着色樹脂粒子とキャリア粒子とを含む二成分現像剤など、マゼンタ着色樹脂粒子を有する現像剤を「マゼンタトナー」と呼ぶ。

15

## 背景技術

電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において、感光体上に形成された静電潜像は、先ず、現像剤（トナー）により現像される。次いで、感光体上に形成されたトナー像は、必要に応じて、紙等の転写材上に転写された後、加熱、  
20 加圧または溶剤蒸気などの種々の方式により定着される。

このような画像形成装置として、デジタルフルカラー複写機やデジタルフルカラープリンターが実用化されている。デジタルフルカラー複写機では、カラー画像原稿を、ブルー、グリーン、及びレッドの各フィルターで色分解した後、オリジナルのカラー画像原稿に対応した20～70μmのドット径からなる各色の静電潜像を形成する。これらの静電潜像を、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラックの各色のトナーを用いて現像し、減色混合作用を利用してフルカラー画像を形成している。

近年、フルカラー画像に対する高画質化と高精細化への要求は、ますます高くなっている。特に、色の再現性を高めるために、カラートナーを用いた画像を、インキによる印刷と同等の色相で印刷できることが望まれている。これまで、マゼンタトナー用着色剤としては、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、 $\beta$ -オキシナフトエ酸アニリド系顔料（すなわち、ナフトールAS系顔料）等の有機顔料が汎用されている。これらの中でも、耐光性、耐熱性、及び透明性に優れていることから、キナクリドン系顔料が広く用いられている。キナクリドン系顔料は、トナー特性を向上させるために、2種類のキナクリドン系顔料を併用したり、キナクリドン系顔料と他のマゼンタ顔料とを併用することが提案されている。

例えば、特開平10-312088号公報には、着色剤としてC. I. ピグメントトレッド122とC. I. ピグメントトレッド57:1とを併用したマゼンタトナーが提案されている。特開2000-181144号公報には、着色剤としてジメチルキナクリドン顔料（すなわち、C. I. ピグメントトレッド122）と少なくとも一種の負帯電性または弱正帯電性の赤色顔料とを併用したマゼンタトナーが提案されている。特開2002-91086号公報には、着色剤としてキナクリドン系顔料とナフトールAS系顔料または $\beta$ -ナフトール系のレーキ顔料とを併用したマゼンタトナーが提案されている。

しかし、これらのマゼンタトナーは、画像形成装置において、マゼンタトナー粒子同士の接触、あるいは供給ロールと現像ロールとの間や現像ロールと感光体との間などの応力により、マゼンタトナー粒子が割れ易いという問題があった。マゼンタトナー粒子に割れが発生すると、マゼンタトナーの流動性や印字濃度が低下する。

しかも、特開平10-312088号公報及び特開2002-91086号公報の各実施例で使用されているマゼンタ顔料のC. I. ピグメントトレッド57:1は、耐光性が悪く、得られた画像が経時的に退色することがある。

さらに、特開2000-181144号公報及び特開2002-91086号

公報の各実施例で使用されているマゼンタ顔料のC. I. ピグメントレッド5やC. I. ピグメントレッド209は、塩素原子を含有する化合物であるため、画像が形成された紙を焼却する際にダイオキシンを発生するおそれがある。

特開2002-156795号公報には、着色剤として、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントバイオレット19、及びC. I. ピグメントレッド150を含有するマゼンタトナーが開示されている。しかし、これらのマゼンタトナーは、印字濃度が低く、しかもカブリが発生することがある。

上述したように、マゼンタ着色剤としてキナクリドン系顔料を用いた場合は、他の顔料を用いた場合に比べて耐光性は向上するものの、印字濃度が低下する傾向がある。キナクリドン系顔料を用いて印字濃度を高くするには、該顔料を多量に使用する必要がある。しかし、キナクリドン系顔料を多量に用いると、マゼンタトナーのコストアップにつながるだけではなく、定着性が低下し易くなる。

一方、マゼンタ顔料として、キナクリドン系顔料を用いないで、ナフトールAS系顔料のみを用いてマゼンタトナーを得る方法が検討されている。ナフトールAS系顔料は、モノアゾ系とジスアゾ系とに分類されるが、通常、モノアゾ系顔料が広く採用されている。

特開2000-81734号公報及び特開2002-182433号公報には、各実施例において、モノアゾ系顔料としてC. I. ピグメントレッド31を含有するマゼンタトナー粒子が開示されている。これらのマゼンタトナー粒子は、キャリア粒子と組み合わせて二成分現像剤とし、二成分現像方式の画像形成に適用されている。しかし、本発明者らが検討した結果、これらのマゼンタトナー粒子を非磁性一成分現像剤として、非磁性一成分現像方式の画像形成に適用すると、印字濃度が低いばかりでなく、ホットオフセットが発生し、しかも保存性が悪いことが分かった。

特開2002-72569号公報には、モノアゾ系顔料としてC. I. ピグメントレッド150を含有するマゼンタトナーが開示されている。しかし、本発明者らが検討した結果、このマゼンタトナーは、インキ印刷による色相からはほ

ど遠い画像しか形成することができず、色の再現性に劣ることに加えて、印字濃度が低く、低温定着性が悪く、しかも高温高湿下でカブリが発生することが分かつた。

5

### 発明の開示

本発明の目的は、印字濃度が高く、カブリの発生がなく、インキ印刷と同等の色相を再現することができるマゼンタトナーを提供することにある。

また、本発明の目的は、低温定着性を付与することができ、かつ、低温低湿及び高温高湿の厳しい環境下でもカブリが発生しないマゼンタトナーを提供する  
10 ことにある。

さらに、本発明の目的は、画像形成装置内でマゼンタ着色樹脂粒子が割れて流動性が低下することなく、印字により得られた画像が退色することなく、さらには、画像が形成された転写材を焼却しても環境問題を引き起こすおそれがないマゼンタトナーを提供することにある。

15 本発明の他の目的は、前記の如き優れた諸特性を有するマゼンタトナーの製造方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成すべく銳意研究を行なった結果、少なくとも結着樹脂とマゼンタ着色剤とを含有するマゼンタ着色樹脂粒子を有するマゼンタトナーにおいて、マゼンタ着色剤として特定の顔料の組み合わせからなるマゼンタ  
20 顔料を用いることにより、上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、少なくとも結着樹脂とマゼンタ着色剤とを含有するマゼンタ着色樹脂粒子を有するマゼンタトナーにおいて、該マゼンタ着色剤が、  
C. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150との組み合  
25 せからなるマゼンタ顔料であることを特徴とするマゼンタトナーが提供される。

また、本発明によれば、少なくとも重合性単量体とマゼンタ着色剤とを含有する重合性単量体組成物を調製する工程1、及び該重合性単量体組成物を水系分散

媒体中で重合してマゼンタ着色樹脂粒子を生成させる工程 2 を含むマゼンタ着色樹脂粒子を有するマゼンタトナーの製造方法において、該マゼンタ着色剤として、C. I. ピグメントレッド 31 と C. I. ピグメントレッド 150 との組み合せからなるマゼンタ顔料を使用することを特徴とするマゼンタトナーの製造方法  
5 が提供される。

### 発明を実施するための最良の形態

#### 1. マゼンタ着色樹脂粒子

マゼンタ着色樹脂粒子（マゼンタトナー粒子）は、結着樹脂とマゼンタ顔料とを必須成分として含有する着色樹脂粒子である。結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレンーアクリル酸 n-ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーの技術分野で結着樹脂として用いられている各種樹脂を挙げることができる。

##### （1）マゼンタ着色剤：

15 本発明に用いるマゼンタ着色剤は、C. I. ピグメントレッド 31 と C. I. ピグメントレッド 150 との組み合せからなるマゼンタ顔料である。これら 2 種の顔料の組み合せには、混合物の形態に加えて、混晶の形態も含まれる。これらの 2 種の顔料の組み合せからなるマゼンタ顔料を使用することにより、印字濃度が高く、インキ印刷のマゼンタと同等の色相の画像を形成することができるマゼンタトナーを得ることができる。該マゼンタ顔料は、塩素原子を含有していないので、マゼンタトナーにより画像が形成された紙などの転写材を焼却しても、ダイオキシン発生による環境問題を引き起こすおそれがない。

本発明に用いるマゼンタ顔料は、マゼンタ着色樹脂粒子中の顔料の分散性を向上させる目的で、その表面をロジン化合物等に処理することができる。表面処理法としては、マゼンタ顔料と処理剤とを混合するなどの公知の方法を採用することができる。ただし、マゼンタ顔料の量に対する処理剤の量が多すぎると、得られたマゼンタトナーが高温高湿下でカブリを発生することがある。したがって、

処理剤の使用量は、マゼンタ顔料100質量部に対して、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量部以下である。

C. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150の使用割合は、質量比で、好ましくは30:70~80:20、より好ましくは40:60  
5 ~70:30、特に好ましくは50:50~60:40の範囲内である。

これら2種の顔料からなるマゼンタ顔料は、合計量で、結着樹脂100質量部に対して、通常1~10質量部の範囲内で用いられる。

#### (2) 帯電制御剤：

本発明では、マゼンタトナーの帯電量を制御する目的で、マゼンタ着色樹脂粒子中に帯電制御剤を含有させることが好ましい。帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり、高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したマゼンタトナーを与えることができるので特に好ましい。

帯電制御樹脂としては、例えば、特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報に記載の方法に従って製造される4級アンモニウム(塩)基含有共重合体や、例えば、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報に記載の方法に従って製造されるスルホン酸(塩)基含有共重合体が好ましい。

これらの共重合体に含有される4級アンモニウム(塩)基またはスルホン酸(塩)基を有する単量体単位は、共重合体中に0.5~15質量%、好ましくは1~10質量%の割合で含有される。これらの単量体単位の含有量が前記範囲内にあると、マゼンタトナーの帯電量を制御し易く、また、カブリの発生を少なくすることができる。

帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常2,000~50,000、好ましくは4,000~40,000、さらに好ましくは6,000~30,000の範囲内である。使用する帯電制御樹脂の重量平均分子量がこの範囲内にあることにより、マゼンタトナーの彩度や透明性を高度に維持することができる。

帯電制御樹脂のガラス転移温度は、通常40~80°C、好ましくは45~7

5 °C、さらに好ましくは45～70°Cの範囲内である。使用する帶電制御樹脂のガラス転移温度がこの範囲にあることにより、マゼンタトナーの保存性と定着性とをバランスよく向上させることができる。

帶電制御樹脂の使用割合は、結着樹脂100質量部に対して、通常0.01～

5 20質量部、好ましくは0.1～10質量部の範囲内である。

(3) 離型剤：

本発明では、マゼンタ着色樹脂粒子中に離型剤を含有させることが好ましい。

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；フィッシャートロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。

15 これらの離型剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

これらの離型剤のうち、合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物が好ましい。多官能エステル化合物のなかでも、示差走査熱量計（DSC）により測定されるDSC曲線において、昇温

20 時の吸熱ピーク温度が30～200°C、好ましくは40～160°C、さらに好ましくは50～120°Cの範囲内にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80°Cの範囲内にあるジペンタエリスリトールエステルが、マゼンタトナーの定着一剥離性バランスを向上させる観点からより好ましい。昇温時の吸熱ピーク温度が30～200°Cの範囲内にあるペンタエリスリトールエ 25 ステルや同吸熱ピーク温度が50～80°Cの範囲内にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多官能エステル化合物の中でも、分子量が1,000以上であり、25°Cでスチレン100質量部に対し5質量部以上溶解し、酸価が10mg

KOH/g 以下であるものは、マゼンタトナーの定着温度の低下に顕著な効果を示すので特に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D 3418-82に従つて測定した値である。これらの離型剤を使用することにより、得られるマゼンタトナーは、低温定着性が改善され、定着領域が広がる（すなわち、オフセットトマージンが大きくなる）ので、従来から使用されている定着ロールにオフセット防止用液体を塗布した画像形成装置のみでなく、そのような防止用液体を塗布しない画像形成装置にも適用することができる。

離型剤の使用割合は、結着樹脂100質量部に対して、通常0.5～50質量部、好ましくは1～20質量部の範囲内である。

10 (4) コアーシェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子：

マゼンタ着色樹脂粒子は、粒子の内部（コア粒子）と外部（シェル層）に異なる二つの樹脂成分を組み合わせて得られるコアーシェル構造を有するマゼンタ着色樹脂粒子とすることができます。このようなコアーシェル構造を有するマゼンタ着色樹脂粒子を含有するマゼンタトナーは、カプセル型マゼンタトナーと呼ばれることがある。コアーシェル構造の粒子では、内部（コア粒子）を低軟化点または低ガラス転移温度の樹脂成分により形成し、それより高い軟化点またはガラス転移温度を有する樹脂成分で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止（ブロッキング防止）とのバランスをとることができる。

コアーシェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子では、一般に、コア粒子が結着樹脂、マゼンタ顔料、帶電制御樹脂、離型剤などにより構成され、シェル層が樹脂（重合体）のみで構成される。

コアーシェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子は、コア粒子の体積平均粒径  $d_v$  が好ましくは3.0～12.0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは4.0～10.0  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは5.0～8.0  $\mu\text{m}$  の範囲内である。コア粒子の体積平均粒径  $d_v$  と個数平均粒径  $d_p$  の比で表わされる粒径分布  $d_v/d_p$  は、好ましくは1.0～1.3、より好ましくは1.0～1.2の範囲内である。

コアーシェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子のコア粒子とシェル層との質量比率

は、特に限定されないが、通常 80/20~99.9/0.1 の範囲内である。シェル層の割合を上記範囲内とすることにより、マゼンタトナーの保存性と低温定着性とを兼備させることができる。

コア-シェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子のシェル層の平均厚みは、好ましくは 0.001~1.0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.003~0.5  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 0.005~0.2  $\mu\text{m}$  の範囲内である。シェル層の厚みが大きくなりすぎると定着性が低下し、小さくなりすぎると保存性が低下するおそれがある。コア-シェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子は、コア粒子の表面全体がシェル層で密に覆われている必要はなく、保存時の凝集を防止することができれば、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われていてもよい。

コア-シェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子におけるコア粒子の平均粒径及びシェル層の平均厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その電子顕微鏡写真から無作為に選択した複数の粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測定し、各平均値を算出することにより得ることができる。電子顕微鏡によりコア粒子とシェル層とを明瞭に区別して観察することが困難な場合には、トナー製造時に得られたコア粒子の平均粒径を測定する。コア粒子の平均粒径の測定値と、シェル層を形成するのに用いた重合性単量体などのシェル形成材料の使用量とに基づいて、シェル層の平均厚みを算出することができる。

#### (5) マゼンタ着色樹脂粒子の特性：

マゼンタ着色樹脂粒子の体積平均粒径  $d_v$  は、好ましくは 3.0~12.0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 4.0~10.0  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは 5.0~8.0  $\mu\text{m}$  の範囲内である。コア-シェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子の体積平均粒径も、上記と同様の範囲内にあることが望ましい。マゼンタ着色樹脂粒子の体積平均粒径が小さすぎると、マゼンタトナーの流動性が低下して、転写性が低下したり、カスレが発生したり、印字濃度が低下したりする。この体積平均粒径が大きすぎると、カブリやトナー飛散が発生し、また、画像の解像度が低下する。

マゼンタ着色樹脂粒子の体積平均粒径  $d_v$  と個数平均粒径  $d_p$  との比である粒

径分布  $d_v/d_p$  は、特に限定されないが、好ましくは 1.0 ~ 1.3、より好ましくは 1.0 ~ 1.2 の範囲内である。粒径分布が大きすぎると、カスレが発生したり、転写性、印字濃度、解像度の低下が起こり易くなる。マゼンタ着色樹脂粒子の体積平均粒径及び粒径分布は、例えば、マルチサイザー（ベックマン・

5 ヨールター社製）を用いて測定することができる。

マゼンタ着色樹脂粒子は、粒子の長径  $r_1$  を短径  $r_s$  で割って得られる平均球形度  $r_1/r_s$  が好ましくは 1.0 ~ 1.3、より好ましくは 1.0 ~ 1.2、特に好ましくは 1.0 ~ 1.15 の範囲内である。平均球形度が大きすぎると、転写性が低下することがある。マゼンタ着色樹脂粒子の平均球形度は、例えば、

10 転相乳化法、溶解懸濁法、重合法等を用いることにより、容易に上記範囲内とす  
ることができる。

## 2. マゼンタトナー

本発明のマゼンタトナーは、マゼンタ着色樹脂粒子（マゼンタトナー粒子）のみで構成してもよいが、一般に、クリーニング性、帶電性、流動性、及び保存性を向上させるために、マゼンタ着色樹脂粒子に外添剤を添加して調製する。マゼンタ着色樹脂粒子と外添剤とを含有するマゼンタトナーは、非磁性一成分現像剤として好適である。マゼンタ着色樹脂粒子をキャリア粒子と組み合わせれば、二成分現像剤を得ることができる。二成分現像剤に使用するマゼンタ着色樹脂粒子にも外添剤を付着させることができる。

20 外添剤は、ヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌することによって、マゼンタ着色樹脂粒子の表面に付着させたり、一部を埋め込ませる。

外添剤として、六面体の無機微粒子を用いることが好ましい。六面体の無機微粒子は、その形状が立方体や直方体などの六面体をなすものであるが、六面体の頂点が丸みを帯びるなど多少変形していてもよい。六面体を構成する稜のうち、

25 最も長い稜と最も短い稜との比が 1 ~ 2 の範囲内であることが好ましく、その比が 1 であると更に好ましい。

六面体の無機微粒子は、その化学構造において、特に限定がないが、代表的な

ものとして、炭酸カルシウムが挙げられる。六面体の無機微粒子の体積平均粒径は、特に限定されないが、好ましくは0.05～10μm、より好ましくは0.1～5μmの範囲内である。この体積平均粒径が小さすぎるとクリーニング性が低下し、逆に大きすぎると流動性が低下してカスレが発生したり、画像欠損を引き起こしたりすることがある。

六面体の無機微粒子は、疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理された六面体の無機微粒子としては、市販品を用いることができるが、未処理の六面体の無機微粒子をシランカップリング剤、シリコーンオイル、脂肪酸、脂肪酸金属石鹼などを用いて疎水化処理する方法によって調製することもできる。

六面体の無機微粒子の添加量は、特に限定されないが、マゼンタ着色樹脂粒子100質量部に対して、好ましくは0.05～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部の範囲内である。この使用量が少なすぎると、クリーニング性の改善効果が小さくなり、逆に多すぎると、流動性が低下して、カスレが発生することがある。

六面体の無機微粒子以外に、外添剤として、その形状が球状や不定形の微粒子を使用することが好ましい。形状が球状や不定形の微粒子としては、無機微粒子及び有機微粒子の何れを使用してもよいが、トナーの流動性や帯電性を制御する観点から、無機微粒子が好ましい。これらの微粒子は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

球状や不定形の無機微粒子としては、例えば、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。これらの中でもシリカは、印刷時のカブリを少なくすることができるので好ましい。

無機微粒子の体積平均粒径は、特に限定されないが、通常5～500nm、好ましくは5～100nm、より好ましくは7～50nmの範囲内である。この体積平均粒径が小さすぎると、低温低湿時にチャージアップして印字濃度が低下し、逆に大きすぎると、流動性が低下して、カスレ易くなることがある。無機微粒子

の体積平均粒径は、例えば、粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置〔(株)ニレコ製、商品名「ルーゼックス I I D」〕を用いて測定することができる。

これらの無機微粒子は、メタノール法で測定される疎水化度が 30~90% の  
5 範囲内にあるものが好ましい。

外添剤として使用する無機微粒子の添加量は、特に限定されないが、マゼンタ着色樹脂粒子 100 質量部に対して、好ましくは 0.1~5 質量部、より好ましくは 0.3~3 質量部の範囲内である。この添加量が少なすぎると、流動性が低下して、カスレが発生することがあり、逆に多すぎると、流動性が過度になりすぎて、カブリが発生することがある。  
10

球状や不定形の有機微粒子は、特に限定されないが、粒子同士のブロッキング抑制の観点から、該有機微粒子を構成する化合物のガラス転移温度または融点が好ましくは 80~250°C、より好ましくは 90~200°C の範囲内にあることが望ましい。有機微粒子を構成する化合物として、例えば、メタクリル酸メチル重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体が挙げられる。  
15

有機微粒子の体積平均粒径は、特に限定されないが、好ましくは 0.1~1  $\mu$  m、より好ましくは 0.1~0.8  $\mu$  m の範囲内である。有機微粒子の球形度  $r_{1/s}$  は、特に限定されないが、好ましくは 1.0~1.3、より好ましくは 1.0~1.2 の範囲内である。この体積平均粒径が小さすぎると、トナーフィルミングの発生を防止することができないことがあり、逆に大きすぎると、流動性が低下することがある。この球形度が大きすぎると、転写性が低下することがある。  
20

有機微粒子の添加量は、特に限定されないが、マゼンタ着色樹脂粒子 100 質量部に対して、好ましくは 0.05~1 質量部、より好ましくは 0.1~0.5 質量部の範囲内である。この添加量が少なすぎると、フィルミング現象を効果的に抑制することが困難になり、逆に多すぎると、流動性が悪くなり、カスレ易くなるおそれがある。  
25

### 3. マゼンタ着色樹脂粒子の製造方法

本発明のマゼンタ着色樹脂粒子（マゼンタトナー粒子）の製造方法は、特に限定されず、例えば、(i)粉碎法、(ii)乳化重合法や懸濁重合法などの重合法、(iii)溶解懸濁法により製造することができる。

5 これらの製造方法の中でも、高解像度の画質や印刷の高速化に対応できるマゼンタ着色樹脂粒子が容易に得られる点で重合法が好ましい。重合法の中でも、懸濁重合法により得られた実質的に球状のマゼンタ着色樹脂粒子（すなわち、マゼンタ着色重合体粒子）が特に好ましい。マゼンタ着色樹脂粒子を球状とすることにより、画像形成装置内でマゼンタ着色樹脂粒子が割れて、マゼンタトナーの流動性が低下することを抑制することができる。

10 以下、懸濁重合法によるマゼンタ着色樹脂粒子の製造方法について説明する。なお、重合法により得られた着色樹脂粒子を重合トナー粒子または重合トナーと呼ぶことがある。

15 懸濁重合法では、少なくとも重合性単量体とマゼンタ着色剤とを含有する重合性単量体組成物を調製し、得られた重合性単量体組成物を水系分散媒体中で重合してマゼンタ着色樹脂粒子（マゼンタ着色重合体粒子）を形成する。重合性単量体の重合により形成された重合体が結着樹脂となる。コアーシェル構造を有するマゼンタ着色樹脂粒子を形成するには、マゼンタ着色重合体粒子の存在下に、シェル用重合性単量体を重合させて、該粒子の表面にシェル層を形成する。

20 本発明では、マゼンタ着色剤として、C. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150との組み合わせからなるマゼンタ顔料を使用する。重合性単量体組成物には、マゼンタ顔料に加えて、必要に応じて、帶電制御剤や離型剤などのトナー用添加剤成分を含有させる。

25 重合工程では、重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させ、所望の粒径の液滴を形成させる。一般に、重合性単量体組成物の液滴の形成前または形成途中で水系分散媒体に重合開始剤を添加して、該液滴中に重合開始剤を移行させ、そして、所定温度に加熱して重合を開始する。重合終了

後、通常、残留する未反応の重合性单量体を留去し、次いで、濾過、洗浄、脱水、乾燥することによりマゼンタ着色樹脂粒子を回収する。

本発明では、予めマゼンタ顔料と帶電制御樹脂とを混合して帶電制御樹脂組成物（着色剤マスター・バッチと呼ぶことがある）を調製しておくことが、マゼンタ顔料の分散性を高める上で好ましい。この場合、マゼンタ顔料（2種の顔料の合計量）は、帶電制御樹脂100質量部に対して、好ましくは10～200質量部、より好ましくは20～150質量部の割合で混合する。

マゼンタ顔料と帶電制御樹脂とを含有する帶電制御樹脂組成物の製造には、有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤を用いることで、帶電制御樹脂が柔らかくなり、マゼンタ顔料と混合し易くなる。有機溶剤を用いない場合は、帶電制御樹脂が柔らかくなる程度の温度まで加温して混合する必要がある。沸点が低い有機溶剤を用いる場合、加温すると有機溶剤が蒸発があるので、室温で混合するか、あるいは冷却しながら混合することが好ましい。マゼンタ着色樹脂粒子中に有機溶剤が残存していると臭気の問題が発生があるので、着色剤混合物の製造過程またはマゼンタ着色樹脂粒子の製造過程で有機溶剤を揮散もしくは留去して除去することが好ましい。

有機溶剤の使用量は、帶電制御樹脂100質量部に対して、通常0～100質量部、好ましくは5～80質量部、より好ましくは10～60質量部の範囲内である。有機溶剤の使用量がこの範囲にあると、分散性と加工性のバランスが優れる。有機溶剤は、一度に全量を添加しても、あるいは混合状態を確認しながら、何回かに分割して添加してもよい。

有機溶剤を用いる場合は、その溶解度係数（以下、「S P値」という。）が8～15 [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ]<sup>1/2</sup>であり、沸点が50～150℃の範囲内のものが好ましい。有機溶剤のS P値が8 [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ]<sup>1/2</sup>より小さいと、極性が小さくなりすぎて、帶電制御樹脂を溶解させることが困難になり、逆にS P値が15 [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ]<sup>1/2</sup>より大きいと、極性が高くなりすぎて、帶電制御樹脂を溶解させることが困難になる。一方、有機溶剤の沸点が50℃より低いと、

混合時に発生する熱により有機溶剤が蒸発することがあり、逆に150°Cより高いと、混合後、有機溶剤を除去することが困難になり易い。

SP値及び沸点と共に有機溶剤（SP値／沸点）の具体例を示すと、メタノール（14.5/65°C）、エタノール（10.0/78.3°C）、プロパノール（11.9/97.2°C）、ジエチルケトン（8.8/102°C）、ジ-n-プロピルケトン（8.0/144°C）、ジ-i-プロピルケトン（8.0/124°C）、メチル-n-プロピルケトン（8.3/102°C）、メチル-i-プロピルケトン（8.5/95°C）、メチル-n-ブチルケトン（8.5/127°C）、トルエン（8.9/110°C）、テトラヒドロフラン（9.1/65°C）、メチルエチルケトン（9.3/80°C）、アセトン（9.9/56°C）、シクロヘキサン（9.9/156°C）などが挙げられる。

これらの有機溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、帶電制御樹脂への溶解性や混合後の除去効率を考慮すると、ジエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルエチルケトン/メタノール混合溶剤、トルエン/エタノール混合溶剤、及びトルエン/プロパノール混合溶剤が好ましい。

マゼンタ顔料と帶電制御樹脂との混合は、ロール、プラスチコーダー（プラベンダー社製）、ラボプラストミル（東洋精機社製）、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、バンバリー、ブス・コニーダー等の混合機を用いて行うことができる。有機溶剤を用いる場合は、臭気や毒性の問題があるので、有機溶剤が漏れない密閉系で混合することができる混合機を用いることが好ましい。トルクメーターが設置されている混合機は、トルクのレベルにより分散性を管理することができる

ので好ましい。

マゼンタ顔料と帶電制御樹脂とを含有する帶電制御樹脂組成物の使用量は、重合性単量体100質量部に対して、好ましくは2~20質量部、より好ましくは3~15質量部の範囲内である。この使用量が少なすぎると、マゼンタトナーの

帶電制御が不十分となり易く、カブリが生じることがあり、逆に多すぎると、高温高湿下で吸湿して、カブリが生じることがある。

5 結着樹脂を形成するための重合性単量体としては、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。重合性単量体が重合されて、  
5 結着樹脂成分となる。

モノビニル単量体としては、例えば、ステレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルステレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

10 モノビニル単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上の単量体を組み合わせて使用することができる。これらのモノビニル単量体の中でも、芳香族ビニル単量体、及び芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体との組み合わせ  
15 が好適である。

モノビニル単量体と共に、架橋性単量体及び架橋性重合体を用いると、マゼンタトナーのホットオフセットを有効に改善することができる。

20 架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体であり、具体例としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアミン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個有する化合物、ペンタエリスリトリルトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基  
25 を3個以上有する化合物等を挙げることができる。

架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリエステル、及びポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体とを縮合反応することにより得られたエステルを挙げることができる。

これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの使用量は、モノビニル単量体100質量部当たり、通常10質量部以下、好ましくは0.1～2質量部の範囲内である。

モノビニル単量体と共にマクロモノマーを用いると、マゼンタトナーの保存性と低温定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素一炭素不飽和二重結合を有するものであり、数平均分子量が、通常1,000～30,000の範囲内にあるオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が上記範囲にあると、マクロモノマーの溶融性を損なうことなく、定着性及び保存性を維持することができるので好ましい。

マクロモノマー分子鎖の末端にある重合可能な炭素一炭素不飽和二重結合としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、これらの中でも、共重合のし易さの観点から、メタクリロイル基が好ましい。

マクロモノマーは、モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどを挙げることができる。これらの中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が好ましい。

マクロモノマーを使用する場合、その使用量は、モノビニル単量体100質量部に対して、通常0.01～10質量部、好ましくは0.03～5質量部、より好ましくは0.05～1質量部の範囲内である。マクロモノマーの使用量が上記

範囲内にあると、マゼンタトナーの保存性を維持したままで、定着性が低下することがないので好ましい。

懸濁重合は、一般に、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で行われる。分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらの分散安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

これらの分散安定剤の中でも、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、生成する着色重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また、洗浄後の残存性が少なく、画像を鮮明に再現することができるので好ましい。

難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その粒径分布において、小粒径側から起算した個数累計が50%である粒径D<sub>50</sub>が0.5μm以下で、90%である粒径D<sub>90</sub>が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなりすぎると、重合の安定性が崩れ、また、トナーの保存性が低下する。

分散安定剤は、重合性单量体100質量部に対して、通常0.1～20質量部の割合で使用する。この割合が上記範囲内にあることで、十分な重合安定性が得られ、重合凝集物の生成が抑制され、所望の粒径の着色重合体粒子を得ることができるので好ましい。

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-

t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を使用することもできる。

これらの中でも、使用する重合性単量体に可溶な油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。重合開始剤は、重合性単量体100質量部に対して、通常0.1～20質量部、好ましくは0.3～15質量部、より好ましくは0.5～10質量部の範囲内で用いられる。

重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、重合性単量体組成物の調製工程や液滴形成工程などの早期重合を防ぐために、懸濁重合の場合は、重合性単量体組成物の液滴形成工程中もしくは液滴形成工程終了後の懸濁液中に、乳化重合の場合は、乳化工程終了後の乳化液中に、それぞれ直接添加することができる。

重合に際して、分子量調整剤を使用することが好ましい。分子量調整剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100質量部に対して、通常0.01～10質量部、好ましくは0.1～5質量部の割合で用いられる。

コアーシェル構造を有するマゼンタ着色樹脂粒子を製造する方法としては、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ* 重合法、相分離法などの方法が挙げられ

る。具体的には、粉碎法、重合法、会合法、転相乳化法などにより得られたマゼンタ着色樹脂粒子をコア粒子とし、このコア粒子の表面にシェル層を形成することによりコアーシェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子を得ることができる。これらの製造方法の中でも、in situ 重合法や相分離法が製造効率の点から好ましい。

5 上記 in situ 重合法によるコアーシェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子の製造方法について、以下に説明する。

コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェル層を形成するための重合性单量体（シェル用重合性单量体）と重合開始剤とを添加し、重合して、コア粒子の表面に重合体からなるシェル層を形成することにより、コアーシェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子を得ることができる。

シェル層を形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性单量体を添加して、重合反応を継続させる方法；別の反応系で得たコア粒子を水系分散媒体中に仕込み、これにシェル用重合性单量体を添加して重合する段階的な方法などを挙げることができる。

15 シェル用重合性单量体は、反応系中に一括して添加しても、あるいはプランジャポンプなどのポンプを使用して、連続的または断続的に添加してもよい。

シェル用重合性单量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が 80 °C を超える重合体を形成する单量体をそれぞれ単独で、あるいは 2 種以上組み合わせて使用することが好ましい。

20 シェル用重合性单量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加すると、コアーシェル構造のマゼンタ着色樹脂粒子が得られ易いので好ましい。シェル用重合性单量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性单量体が移行したコア粒子の表面近傍に水溶性重合開始剤が進入し、その結果、コア粒子表面に重合体（シェル）層を形成し易くなると考えられる。

25 水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオシアミド]、2, 2'-アゾビス-[2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロ

キシメチル) エチル] プロピオニアミド]等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の使用量は、シェル用重合性单量体 100 質量部に対して、通常 0.1 ~ 50 質量部、好ましくは 1 ~ 30 質量部の範囲内である。

#### 4. マゼンタトナーの製造方法

5 マゼンタ着色樹脂粒子（マゼンタトナー粒子）に外添剤を加えることにより、  
非磁性一成分現像剤としてマゼンタトナーを製造することができる。マゼンタ着  
色樹脂粒子をキャリア粒子と混合すれば、二成分現像剤としてマゼンタトナーを  
得ることができる。懸濁重合法によりマゼンタ着色樹脂粒子（コアーシェル構造  
のマゼンタ着色樹脂粒子を含む）を合成し、このマゼンタ着色樹脂粒子に外添剤  
10 を添加して非磁性一成分現像剤（マゼンタトナー）を製造する方法が好ましい。

#### 実施例

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発  
明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。「部」及び「%」は、特  
15 に断りのない限り質量基準である。

本発明における各種物性及び特性の評価方法は、以下のとおりである。

##### 1. トナー粒子の物性

###### (1) トナー粒子の平均粒径と粒径分布：

トナー粒子（着色重合体粒子）の体積平均粒径  $d_v$ 、及び粒径分布即ち体積平  
均粒径と個数平均粒径  $d_p$ との比  $d_v/d_p$ は、マルチサイザー（ベックマン・  
20 コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパー  
チャ一径 = 100  $\mu\text{m}$ 、媒体 = イソトン II、濃度 = 10%、測定粒子個数 = 1  
00,000 個の条件で行った。

###### (2) 平均球形度：

25 走査型電子顕微鏡でトナー粒子の写真を撮影し、その写真をネクサス 9000  
型のソフトを組み込んだ画像処理装置で読み込み、トナー粒子の長径  $r_1$  を短径  
 $r_s$  で割った値  $r_1/r_s$  を測定した。トナー粒子の測定個数は 100 個であり、

その測定値の平均値を算出して、平均球形度とした。

## 2. トナー特性の評価

### (1) 帯電量 :

温度 10 °C 及び湿度 20 % の L/L 環境、温度 23 °C 及び湿度 50 % の N/N 環境、並びに温度 35 °C 及び湿度 80 % の H/H 環境の各環境下において、トナー粒子を含有する現像剤（トナー）の帶電量を測定した。

具体的には、市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（沖データ社製、商品名「マイクロライン 3010C」）にトナーを入れ、前記の各環境下で 1 昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを 5 枚印字した。その後、現像ローラ上のトナーを吸引式帶電量測定装置に吸引し、帶電量と吸引量から単位質量当たりの帶電量を測定した。

### (2) 保存性 :

トナー約 20 g を精秤して、密閉容器内に入れた。このときのトナー重量を W1 とした。この密閉容器を温度 55 °C の恒温水槽中に沈め、8 時間経過後に取り出で、42 メッシュの篩いの上にできるだけ構造を破壊しないように移した。

この篩いを粉体測定機「Powder Tester」（商品名；細川ミクロン社製）で振動の強度を 4.5 に設定して、30 秒間振動した後、篩い上に残ったトナーの重量を測定し、凝集したトナーの重量 W2 とした。式 [ (W2/W1) × 100 ] により、試料重量 W1 に対する凝集トナー重量 W2 の百分率（重量%）を算出して、トナーの保存性の指標とした。この数値が小さい方が、保存性が高い。

### (3) 画質評価 :

#### i) 色調 :

前述のプリンターに印字用紙をセットし、そして、現像装置にトナーを入れ、温度 23 °C 及び湿度 50 % の (N/N) 環境下で一昼夜放置後、ベタ印字を行った。ベタ印字した用紙について、分光色差計（日本電色社製、機種名「SE 2000」）を用いて L\* a\* b\* 表色系を測定した。Japan Color のマゼンタとの色

相角差は、同様にして測定した Japan Color 標準用紙の色調とトナーを印字して得られた色調を、 $L^*C^*H^*$ 表色系の座標として表し、下記式により色相角差 $\Delta H$ を算出した。

$$\Delta H^* = [(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2]^{1/2}$$

5 ここで、 $\Delta E^*$  :  $L^*a^*b^*$ 表色系による色差、

$\Delta L^*$  :  $L^*a^*b^*$ 表色系における二つの物体色の明度指数差、

$\Delta C^*$  :  $L^*a^*b^*$ 表色系における二つの物体色 $a$   $b$  クロマの差。

ベタ印字を行ったときの紙面上のトナー付着量は、 $0.45 \text{ mg/cm}^2$ 程度になるように調整した。

10 ii) 印字濃度 :

前述のプリンターに印字用紙をセットし、現像装置にトナーを入れ、温度 35 °C 及び湿度 80 % の H/H 環境下で一昼夜放置後、5 % 濃度で初期から連続印字を行い、20,000 枚目印字時にベタ印字を行った。このベタ印字について、カラー反射型濃度計 (X-ライト社製、機種名「404A」) を用いて、印字濃度を測定した。

15 iii) カブリ :

前述のプリンターに印字用紙をセットし、現像装置にトナーを入れ、温度 10 °C 及び湿度 20 % の L/L 環境、温度 23 °C 及び湿度 50 % の N/N 環境、並びに温度 35 °C 及び湿度 80 % の H/H 環境の各環境下で一昼夜放置後、5 % 濃度で連続印字を行った。20,000 枚印字後に、白紙印字を行い、印字を途中で停止させ、現像後の感光体上にある非画像部のトナーを粘着テープ (住友スリーエム社製、商品名「スコッチメンディングテープ 810-3-18」) を用いて剥ぎ取り、それを新しい印字用紙に貼り付けた。この粘着テープを貼り付けた印字用紙の色調 B を、前記分光色差計で測定し、同様に粘着テープだけを貼り付けた印字用紙の色調 A を測定し、それぞれの色調を  $L^*a^*b^*$  空間の座標として表し、色差 $\Delta E^*$ を算出して、カブリ値とした。この値の小さい方が、カブリが少ないことを示す。

#### (4) 定着温度 :

前述のプリンターの定着ロール部の温度を変化できるように改造した。この改造プリンターを用いて、定着ロールの温度を 5 °C 刻みで変化させ、それぞれの温度でのトナーの定着率を測定した。

5 変化させた定着ロール温度を安定化させるため、各設定温度で 5 分間以上放置し、その後、改造プリンターで印字用紙にベタ印字を行った。印字した用紙のベタ領域について、テープ剥離操作前後の印字濃度の比率からトナーの定着率を計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度を ID 前、テープ剥離後の画像濃度を ID 後として、定着率は、次式から算出した。

10 
$$\text{定着率 (\%)} = (\text{ID 後} / \text{ID 前}) \times 100$$

ここで、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製、商品名「スコッチメンディングテープ 810-3-18」）を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。

15 この定着試験において、定着率 80 % に該当する定着ロール温度を、トナーの定着温度とした。

#### (5) ホットオフセット温度 :

定着温度測定と同様に、定着ロール温度を変化させて、ベタ印字を行い、ホットオフセットの発生する温度を測定した。ホットオフセットが発生した時の定着ロール温度を、トナーのホットオフセット温度とした。

#### [実施例 1]

##### 1. 帯電制御樹脂組成物（顔料マスター バッチ）の調製 :

スチレン 82 %、アクリル酸 n-ブチル 11 %、及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 7 % からなる単量体混合物を重合して得られた帶電制御樹脂（重量平均分子量 18,000、ガラス転移温度 67 °C）100 部に、メチルエチルケトン 24 部とメタノール 6 部を分散させ、冷却しながらロールにて混練した。帶電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、マゼンタ顔料として、

5 5部のC. I. ピグメントレッド31と45部のC. I. ピグメントレッド1  
50を徐々に添加して、1時間混練を行い、マゼンタ顔料を含有する帶電制御樹  
脂組成物を調製した。この時、ロール間隙は、初期1mmとし、その後徐々に間  
隙を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤（メチルエチルケトン／メタノール  
5 = 4 / 1 混合溶剤）を帶電制御樹脂の混練状態に合わせ何回か追加した。

帶電制御樹脂組成物の一部を取り出し、トルエンを加えて溶解させ、帶電制御  
樹脂組成物の5%トルエン溶液を調製した。間隙30μmのドクターブレードを  
用いてトルエン溶液をガラス板上に塗布し、乾燥させて、帶電制御樹脂組成物の  
シートを作製した。このシートを倍率400倍の光学顕微鏡にて観察したところ、  
10 100μm平方視野中に存在する、長径が0.2μm以上のマゼンタ顔料粒子は  
存在しなかった。

## 2. 分散安定剤を含有する水系分散媒体の調製：

イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.8部を溶  
解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金  
属）6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウム  
コロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。調整したコロ  
イドの粒径分布を測定したところ、粒径は、D50（個数粒径分布の50%累計  
値）が0.38μmで、D90（個数粒径分布の90%累計値）が0.82μm  
であった。

## 20 3. コア用重合性单量体組成物の調製：

スチレン80.5部、アクリル酸n-ブチル19.5部、ジビニルベンゼン0.  
5部、及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、  
商品名「AA6」）0.25部からなるコア用重合性单量体と、上述した帶電制  
御樹脂組成物12部、t-ドデシルメルカプタン2部、及びジペンタエリスリ  
25 トールヘキサミリステート10部を攪拌、混合して、均一分散し、コア用重合性  
单量体組成物を得た。

## 4. シェル用重合性单量体の調製：

メタクリル酸メチル1部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、(SALD2000A型、島津製作所株式会社製)で測定したところ、D90が1. 6  $\mu$ mであった。

5 5. 液滴の形成工程：

前記調製工程2で得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液中に、前記調製工程3で得られたコア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌した後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製、商品名「パーブチルO」)6部を添加した。その後、分散機(荏原製作所製、商品名「エバラマイルダー」)を用いて、15,000 rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、更に小さい重合性単量体組成物の液滴を形成させた。

6. 重合工程：

前記工程5で得られたコア用重合性単量体組成物の分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90°Cで重合反応を開始させた。重合転化率がほぼ100%に達したとき、反応液をサンプリングし、着色重合体粒子(コア粒子)の体積平均粒径を測定したところ、7. 4  $\mu$ mであった。

前記調製工程4で得られたシェル用重合性単量体の分散液、及び蒸留水65部に溶解した2,2'-アズビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオニアミド](和光純薬社製、商品名「VA-086」)0.2部を反応器に入れた。その後、8時間重合を継続した。次いで、攪拌を維持しながら、分散液を80°Cまで降温して、この温度を維持しながら窒素ガスを吹き込んで未反応の重合性単量体を留去した後、冷却して、pH9.5のマゼンタトナー粒子の分散液を得た。

7. 洗浄・回収工程：

前記工程6で得られたマゼンタトナー粒子の分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを5以下にして酸洗浄(25°C、10分間)を行い、次いで、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し

水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行なった後、固形分を濾過分離した。固形分を乾燥機にて45°Cで2昼夜乾燥し、乾燥したマゼンタトナー粒子を得た。

乾燥したマゼンタトナー粒子の体積平均粒径 $d_v$ は7.4 μmであり、粒径分布 $d_v/d_p$ は1.23であり、平均球形度 $r_1/r_s$ は1.1であった。このマゼンタトナー粒子は、コア-シェル構造を有する着色重合体粒子である。

#### 7. 非磁性一成分現像剤の調製：

前記により得られたマゼンタトナー粒子100部に、体積平均粒径0.3 μmのキューブ状の炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、商品名「CUBE-03 BHS」）0.3部、疎水化処理した不定形のシリカ微粒子（日本エロジル社製、商品名「RX-300」）0.5部、及び疎水化処理した不定形のシリカ微粒子（日本エロジル社製、商品名「RX-50」）2.0部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合してマゼンタトナー（非磁性一成分現像剤）を調製した。

得られたトナーの特性及び画質評価の結果を表1に示す。

#### 15 [比較例1]

##### 1. 分散安定剤を含有する水系分散媒体の調製：

高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を具備した2リットル用4ツロフラスコ中に、イオン交換水360部及び0.1mol/lリットルの $Na_3PO_4$ 水溶液430部を投入した。高速攪拌装置の回転数を12000 rpmに設定して、水溶液を攪拌しながら65°Cに加温した。ここに、1.0mol/lリットルの $CaCl_2$ 水溶液34部を添加し、難水溶性分散安定剤 $Ca_3(PO_4)_2$ が微細に分散した水系分散媒体を調製した。

##### 2. 顔料分散組成物の調製：

スチレン43部、アビエチン酸カルシウムで処理したC.I.ピグメントレッド122を4.5部（アビエチン酸カルシウム含有量0.5部）、アビエチン酸カルシウムで処理したC.I.ピグメントレッド150を2.3部（アビエチン酸カルシウム含有量0.3部）、荷電制御剤（オリエント化学社製、商品名「E

—89」) 3部、及びポリエステル樹脂6部(ピーク分子量=5000、酸価=20mg KOH/g)からなる混合物を、アトライター(三井金属社製)を用い3時間分散して、顔料分散組成物を調製した。

3. 重合性単量体組成物の調製:

5 容器内に、スチレン40部、アクリル酸n-ブチル17部、ジビニルベンゼン0.2部、ワックス成分15部(高級アルコールワックス、融点=70°C)、及び前記調製工程2で得られた顔料分散組成物の全量(58.8部)を投入し、70°Cに加温しながら分散、溶解せしめた後、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレニトリル)3部を添加し、重合性単量体組成物を調製した。

10 4. 液滴の形成工程:

次に、前記調製工程1で得られた水系分散媒体中に、前記調製工程3で得られた重合性単量体組成物を投入し、内温65°Cの窒素ガス雾囲気下で、高速攪拌装置の回転数を15,000 rpmに維持しつつ、5分間攪拌し、該重合性単量体組成物の液滴を形成させた。

15 5. 重合工程:

液滴形成工程後、攪拌装置をパドル攪拌羽根に具備したものに換え、200 rpmで攪拌しながら同温度に保持して重合を行い、重合性単量体の重合転化率がほぼ100%になったところで重合反応を完了した。

6. 洗浄・回収工程:

20 重合終了後、加熱減圧下で未反応の重合性単量体を留去した。次いで、冷却後の反応液に希塩酸を添加して難水溶性分散剤を溶解せしめた。更に水洗浄を数回繰り返した後、乾燥処理を行い、マゼンタトナー粒子を得た。

7. 非磁性一成分現像剤の調製:

前記により得られたマゼンタトナー粒子100部に、疎水化処理した不定形のシリカ微粒子(日本エロジル社製、商品名「R-202」)1.5部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合してマゼンタトナー(非磁性一成分現像剤)を調製した。

得られたマゼンタトナーの特性、画質評価の結果を表1に示す。

〔比較例2〕

1. 分散安定剤を含有する水系分散媒体の調製：

高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業社製）を具備した2リットル用4ツロフラスコ中に、イオン交換水360部及び0.1mol/LリットルのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液430部を投入し、高速攪拌装置の回転数を12,000rpmに設定し、65℃に加温せしめた。ここに、1.0mol/LリットルのCaCl<sub>2</sub>水溶液34部を添加し、難水溶性分散安定剤Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が微細に分散した水系分散媒体を調製した。

10 2. 重合性单量体組成物の調製：

ステレン83部、アクリル酸n-ブチル17部、アビエチン酸カルシウムで処理したC.I.ピグメントレッド150を6.6部（アビエチン酸カルシウム含有量0.6部）、ポリエステル樹脂(M<sub>w</sub>=25,000)5部、ジ-tert-ブチルサリチル酸0.03部、及びエステルワックス(M<sub>n</sub>=1,000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.9)15部からなる混合物を、分散機（三井金属社製、商品名「アトライター」）を用いて3時間分散させた後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)3部を添加し、重合性单量体組成物を調製した。

3. 液滴の形成工程：

前記調製工程1で得られた水系分散媒体中に、前記調製工程2で得られた重合性单量体組成物を投入し、内温60℃の窒素ガス雰囲気下で、高速攪拌装置の回転数を15,000rpmに維持しつつ、5分間攪拌し、該重合性单量体組成物の液滴を形成させた。

4. 重合工程：

その後、攪拌装置をパドル攪拌羽根に具備したものに換え、200rpmで攪拌しながら同温度に保持し、5時間重合を行った。

5. 洗浄・回収工程：

重合終了後、水系分散媒体中に炭酸水素ナトリウムを添加してpHを11に再

調整し、更に水溶性開始剤である過硫酸カリウムを1部添加した後、内温80°C、350mmHgの減圧下で5時間蒸留を行なった。次いで、冷却後に希塩酸を添加して水系分散媒体のpHを1.2にして、難水溶性分散剤を溶解せしめた。更に、濾過と水洗浄を数回繰り返し、固一液分離後、固形分の乾燥処理を行い、マゼンタトナー粒子を得た。

#### 6. 非磁性一成分現像剤の調製：

前記で得られたマゼンタトナー粒子100部に、疎水化処理した平均粒径30nmの酸化チタン0.7部、及び疎水化処理したシリカ微粒子（日本エロジル社製、商品名「R-202」）0.7部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合してマゼンタトナー（非磁性一成分現像剤）を調製した。

得られたマゼンタトナーの特性、画質評価の結果を表1に示す。

#### [比較例3]

##### 1. 粉碎トナーの調製：

ヘンシェルミキサーにより、ポリエステル樹脂（プロポキシ化ビスフェノールAとフマール酸との縮合ポリマー、酸価：10.8mgKOH/g）100部、負荷電性制御剤（ジーエーブチルサリチル酸のアルミニウム化合物）4部、C.I. ピグメントレッド31 5部を十分に予備混合した後、二軸式押出機で溶融混練した。混練物を冷却後、ハンマーミルを用いて約1～2mm程度の大きさに粗粉碎し、次いで、エアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に、得られた微粉碎物を多分割分級装置で微粉及び粗粉を同時に厳密に除去して、重量平均粒径8.0μmのマゼンタトナー粒子を得た。

##### 2. 非磁性一成分現像剤の調製：

前記で得られたマゼンタトナー粒子100部に、疎水化処理したシリカ微粒子（日本エロジル社製、商品名「R-202」）1.5部を、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、マゼンタトナー（非磁性一成分現像剤）を調製した。

得られたマゼンタトナーの特性、画質評価の結果を表1に示す。

表1

	Japan Color Magenta	実施例		比較例	
		1	1	2	3
マゼンタ顔料		PR31 PR150	PR122 PR150	PR150	PR31
トナー粒子の物性					
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		7.2	8.2	7.8	8.0
粒径分布		1.23	1.39	1.42	1.47
平均球形度		1.13	1.20	1.22	1.53
トナーの特性					
帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )					
L/L環境		-42	-60	-30	-35
N/N環境		-32	-55	-25	-25
H/H環境		-35	-18	-14	-20
保存性 (%)		2.0	3.5	4.5	50
画質評価					
色相					
L*	44.26	43.92	51.17	49.20	48.72
a*	69.06	66.49	64.56	59.83	57.43
b*	-9.37	-5.65	-16.49	4.21	-1.73
色相角差 ( $\Delta H$ )		3.24	7.85	13.23	6.62
紙面上付着量 ( $\text{mg/cm}^2$ )		0.45	0.45	0.46	0.44
画像濃度		1.49	1.34	1.39	1.31
カブリ					
L/L環境		0.3	1.5	0.7	0.4
N/N環境		0.1	1.1	1.5	1.2
H/H環境		0.7	2.4	6.2	1.1
定着温度 (°C)		140	170	170	140
ホットオフセット温度 (°C)		200	200	200	150

(脚注)

PR31 : C. I. ピグメントレッド31

PR122 : C. I. ピグメントレッド122

5 PR150 : C. I. ピグメントレッド150

表1の結果から、以下のことがわかる。

マゼンタ顔料として、C. I. ピグメントレッド122とC. I. ピグメントレッド150との混合物を使用した比較例1のマゼンタトナーは、インキにより

印刷された Japan Color 標準用紙のマゼンタとは色相が離れており、しかも印字濃度が低く、各環境下でカブリが発生し易く、低温定着性も悪いことがわかる。

マゼンタ顔料として、C. I. ピグメントレッド150のみを使用した比較例2のマゼンタトナーは、インキにより印刷された Japan Color 標準用紙のマゼンタとは色相が離れており、しかも印字濃度が低く、N/N環境及びH/H環境下でカブリが発生し易く、低温定着性も悪いことがわかる。

マゼンタ顔料として、C. I. ピグメントレッド31のみを使用した比較例3のマゼンタトナーは、インキにより印刷された Japan Color 標準用紙のマゼンタとは色相が離れており、しかも印字濃度が低く、N/N環境及びH/H環境下でカブリが発生し易く、ホットオフセットが発生し易く、トナーの保存性も悪いことが分かる。

これに対して、本発明の実施例1のマゼンタトナーは、マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150とを組み合わせて使用することにより、Japan Color 標準用紙のマゼンタ近い色相の画像を形成することができ、20,000枚の耐久印字を行なった後でも、いずれの環境下においても、印字濃度が高く、カブリが発生し難く、低温定着性に優れ、ホットオフセットが発生し難いことが分かる。

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、印字濃度が高く、カブリの発生がなく、インキ印刷と同等のマゼンタ色相を再現することができるマゼンタトナーとその製造方法が提供される。本発明のマゼンタトナーは、低温で定着することができ、しかも低温・低温及び高温・高湿の厳しい環境下でもカブリが発生し難い。さらに、本発明のマゼンタトナーは、マゼンタトナー粒子が画像形成装置内で割れて流動性が低下することなく、印字により得られた画像が退色することなく、画像が形成された転写材を焼却しても環境問題を引き起こすおそれがない。

## 請求の範囲

1. 少なくとも結着樹脂とマゼンタ着色剤とを含有するマゼンタ着色樹脂粒子を有するマゼンタトナーにおいて、該マゼンタ着色剤が、C. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150との組み合わせからなるマゼンタ顔料であることを特徴とするマゼンタトナー。  
5
2. 該マゼンタ顔料が、C. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150とを質量比30:70~80:20の範囲内で含有するものである  
10 請求項1記載のマゼンタトナー。
3. マゼンタ着色樹脂粒子が、C. I. ピグメントレッド31とC. I. ピグメントレッド150との組み合わせからなるマゼンタ顔料を、結着樹脂100質量部に対して、1~10質量部の割合で含有するものである請求項1記載のマゼ  
15 ンタトナー。
4. マゼンタ着色樹脂粒子が、帶電制御剤として帶電制御樹脂を更に含有するものである請求項1記載のマゼンタトナー。  
20
5. 帯電制御樹脂が、重量平均分子量が2,000~50,000の範囲内であり、かつ、ガラス転移温度が40~80°Cの範囲内にあるものである請求項4記載のマゼンタトナー。  
25
6. マゼンタ着色樹脂粒子が、離型剤を更に含有するものである請求項1記載のマゼンタトナー。
7. マゼンタ着色樹脂粒子が、コアーシェル構造を有するマゼンタ着色樹脂粒

子である請求項 1 記載のマゼンタトナー。

8. マゼンタ着色樹脂粒子の体積平均粒径  $d_v$  が 3.0 ~ 12.0  $\mu\text{m}$  の範囲内で、体積平均粒径  $d_v$  と数平均粒径  $d_p$  との比で表わされる粒径分布  $d_v/d_p$  が 1.0 ~ 1.3 の範囲内にある請求項 1 記載のマゼンタトナー。  
5

9. マゼンタ着色樹脂粒子の長径  $r_l$  と短径  $r_s$  との比で表わされる球形度  $r_l/r_s$  が 1.0 ~ 1.3 の範囲内である請求項 1 記載のマゼンタトナー。

10 10: マゼンタ着色樹脂粒子と外添剤とを含有するものである請求項 1 記載のマゼンタトナー。

11. 外添剤が、体積平均粒径 0.05 ~ 10  $\mu\text{m}$  の六面体の無機微粒子である請求項 10 記載のマゼンタトナー。  
15

12. 外添剤が、体積平均粒径が 5 ~ 500 nm の球形または不定形の無機微粒子である請求項 10 記載のマゼンタトナー。

13. 外添剤が、体積平均粒径が 0.1 ~ 1  $\mu\text{m}$  の有機微粒子である請求項 1  
20 0 記載のマゼンタトナー。

14. 少なくとも重合性单量体とマゼンタ着色剤とを含有する重合性单量体組成物を調製する工程 1、及び該重合性单量体組成物を水系分散媒体中で重合してマゼンタ着色樹脂粒子を生成させる工程 2 を含むマゼンタ着色樹脂粒子を有するマゼンタトナーの製造方法において、該マゼンタ着色剤として、C. I. ピグメントトレッド 31 と C. I. ピグメントトレッド 150 との組み合わせからなるマゼンタ顔料を使用することを特徴とするマゼンタトナーの製造方法。  
25

15. 工程 1において、重合性单量体組成物中に帶電制御剤を更に含有させる請求項 1 4 記載の製造方法。

5 16. 工程 1において、帶電制御剤として帶電制御樹脂を用い、かつ、予めマゼンタ顔料と帶電制御樹脂とを含む帶電制御樹脂組成物を調製し、該帶電制御樹脂組成物を重合性单量体組成物中に含有させる請求項 1 5 記載の製造方法。

10 17. マゼンタ顔料と帶電制御樹脂とを有機溶剤の存在下に混合して帶電制御樹脂組成物を調製する請求項 1 6 記載の製造方法。

18. 工程 1において、重合性单量体中に離型剤を更に含有させる請求項 1 4 記載の製造方法。

15 19. 工程 2において、生成したマゼンタ着色樹脂粒子の存在下に、更にシェル用重合性单量体を重合して、コアーシェル構造を有するマゼンタ着色樹脂粒子を生成させる請求項 1 4 記載の製造方法。

20 20. 工程 2で得られたマゼンタ着色樹脂粒子に外添剤を添加する工程を更に含む請求項 1 4 記載のマゼンタトナーの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11361

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/09, G03G9/093, G03G9/097

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03G9/09, G03G9/093, G03G9/097

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-72569 A (Canon Inc.), 12 March, 2002 (12.03.02), Full text (Family: none)	1-4, 6-10, 12-15, 18-20 5, 11, 16, 17
X	JP 2002-156795 A (Canon Inc.), 31 May, 2002 (31.05.02), Full text (Family: none)	1-4, 6-10, 12-16, 18-20 5, 11, 17
X	JP 9-22149 A (Canon Inc.), 21 January, 1997 (21.01.97), Full text & EP 741337 A	1-3, 6-10, 12-15, 18-20 4, 5, 11, 16, 17
	& US 5747209 A	

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 December, 2003 (20.12.03)Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11361

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-108012 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text & EP 1330682 A & WO 2002/29497 A	4,5,14-20
Y	JP 2002-108011 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text & EP 1330682 A & WO 2002/29497 A	4,5,14-20
Y	JP 2002-189317 A (Konica Corp.), 05 July, 2002 (05.07.02), Full text (Family: none)	4,5,14,15, 18-20
Y	JP 2001-209207 A (Canon Inc.), 03 August, 2001 (03.08.01), Full text (Family: none)	10,11
P,X	JP 2002-215848 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text (Family: none)	1-4,6,10,12, 13
P,X	JP 2002-223018 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 08 August, 2003 (08.08.03), Full text (Family: none)	1-4,6,10,12, 13

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 G03G 9/09  
 Int. C17 G03G 9/093  
 Int. C17 G03G 9/097

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 G03G 9/09  
 Int. C17 G03G 9/093  
 Int. C17 G03G 9/097

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-72569 A (キヤノン株式会社) 2002.03.12、全文(ファミリーなし)	1-4, 6-10, 12-15, 18-20
X	JP 2002-156795 A (キヤノン株式会社) 2002.05.31、全文(ファミリーなし)	5, 11, 16, 17
Y		1-4, 6-10, 12-16, 18-20
X	JP 9-22149 A (キヤノン株式会社) 1997.01.21、全文 & EP 741337 A & US 5747209 A	1-3, 6-10, 12-15, 18-20
Y		4, 5, 11, 16, 17

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 20.12.03	国際調査報告の発送日 03.2.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 浅野 美奈 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2002-108012 A (日本ゼオン株式会社) 2002. 04. 10、全文 & EP 1330682 A & WO 2002/29497 A	4, 5, 14-20
Y	JP 2002-108011 A (日本ゼオン株式会社) 2002. 04. 10、全文 & EP 1330682 A & WO 2002/29497 A	4, 5, 14-20
Y	JP 2002-189317 A (コニカ株式会社) 2002. 07. 05、全文 (ファミリーなし)	4, 5, 14, 15, 18-20
Y	JP 2001-209207 A (キヤノン株式会社) 2001. 08. 03、全文 (ファミリーなし)	10, 11
PX	JP 2003-215848 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003. 07. 30、全文 (ファミリーなし)	1-4, 6, 10, 12, 13
PX	JP 2003-223018 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003. 08. 08、全文 (ファミリーなし)	1-4, 6, 10, 12, 13